

## 蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析：(1) 主要元素

本吉 洋一\*・白石 和行\*

### Quantitative Chemical Analyses of Rocks with X-ray Fluorescence Analyzer: (1) Major Elements

Yoichi MOTOYOSHI\* and Kazuyuki SHIRAIISHI\*

**Abstract :** Analytical procedures for major elements in rocks (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P), using a newly installed X-ray fluorescence analyzer (RIGAKU RIX3000) at the National Institute of Polar Research, are summarized. The calibration curve method, the matrix correction method, and the fundamental parameter method are compared with respect to accuracy. By combining these methods, rocks with normal compositions, excluding ultramafic rocks, carbonate rocks and extremely quartz-rich rocks, can be quantitatively analyzed accurately.

**要旨：**国立極地研究所に新たに導入された蛍光 X 線分析装置（理学電機工業製，RIX3000）による岩石試料中の主要元素（Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P）の定量化学分析について，分析の概要，注意点などをまとめた．また，検量線法，マトリックス補正法，ファンダメンタル・パラメーター（FP）法による分析結果を比較した．特異な組成の岩石（超塩基性岩，炭酸塩岩，石英の非常に多い岩石など）を除く通常の組成の岩石試料については，これら方法の組み合わせにより，精度良く分析できることがわかった．

### 1. はじめに

南極大陸各地で採集された岩石試料の全岩分析は，これまで日本分析センター，カナダ Chemex 社などに分析依頼，あるいは分析装置のある大学，研究機関との共同研究により実施されてきた．平成 5 年度に，国立極地研究所地殻活動進化研究部門に蛍光 X 線分析装置（理学電機工業製，RIX3000）が設置されたことにより，本研究所で全岩分析データが出せるようになった．蛍光 X 線分析法は，熟練を要する湿式分析法に比べ，多くの試料を迅速・簡便に，かつ再現性よく分析出来るため，今日では岩石の全岩分析法の主流になっている．

これまでに，本装置を使用しての主要元素分析で良好な結果が得られたので，ここにその概要を報告するとともに，国立極地研究所共同利用研究員の利用の便を計るため，装置を使用する上での注意点などをまとめた．なお，本報文では主要元素分析の結果のみを記述し，微量元素分析については，稿を改めて報告する．

\*国立極地研究所．National Institute of Polar Research, 9-10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173.

## 2. 装置の概要

蛍光 X 線分析装置は、X 線管から出る強力な一次 X 線を試料に照射し、試料から発生した二次 X 線（蛍光 X 線）を分光することにより、目的とする元素の定性および定量分析を行うものである。未知試料の定量分析の際には、あらかじめ分析値が既知である標準試料を何点か用意し、それらを測定して求めた各元素ごとの X 線強度を用いる検量線法と、各元素の理論 X 線強度と機器校正用の標準試料（最低 1 点、可能なら複数点）を用いるファンダメンタル・パラメーター法（FP 法）がある。分析精度は検量線法の方が良いとされているが、反面、組成が多様な標準試料を数多く準備しなければならず、また、検量線の組成範囲を越える試料については、分析の信頼性が著しく低下するという問題がある。FP 法は、精度は若干落ちるものの、標準試料も 1-3 点あれば分析可能であり、また、検量線法と異なり原理的には各元素の含有量 0-100% まで測定可能であるので、検量線からはずれる組成の岩石にも対応できるというメリットがある。実際の分析においては、両者の長所を組み合わせることにより、多様な岩石を精度良く分析することが可能である。

## 3. 標準試料

検量線ならびに機器校正用の標準試料として、工業技術院地質調査所で調整された地球化学的標準試料（JG-1, JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1, JR-2, JR-3, JA-1, JA-2, JB-1, JB-1a, JB-2, JB-3, JGb-1, JGb-2, JH-1, JF-1, JF-2）を使用した。地質調査所の標準試料の推奨分析値は、いろいろな研究室で、様々な方法で分析した値の単純平均となっているため、分析誤差が丸め込まれている可能性が指摘されている（例えば、後藤・巽, 1991）。しかし、当研究所においては、様々な組成範囲にわたる精度の高い定量分析の行われた岩石試料の数は必ずしも十分ではなく、今後ともそれらを確保できる見通しは薄いことから、当面、地質調査所の標準試料を使用することにした。

今回、主要元素（Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P）定量分析用に使用した標準試料の分析値を表 1 に示す。ANDO *et al.* (1989), TERASHIMA *et al.* (1993) による推奨値から検量線作成用の分析値への換算は以下の手順で行った。

(1) FeO は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に換算し、全 Fe を  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とした。

(2)  $\text{H}_2\text{O}(-)$  は total から差し引き、さらに total を 100% として分析値を規格化した。従って、規格化された分析値には  $\text{H}_2\text{O}(+)$  は含まれている。

これらの検量線作成用の標準試料のグループは、MAJOR-1 というコードネームで RIX3000 に登録されており、特異な組成の岩石（超塩基性岩、炭酸塩岩、非常に石英の多い岩石など）でないかぎり、適用可能である。当然のことながら、分析を行うにあたって検量線を大幅に外挿することは避けなければならない。

表1 地質調査所地球化学的標準試料

Table 1. Geochemical standard samples prepared by the Geological Survey of Japan.

	JG-1	JG-1a	JG-2*	JG-3	JR-1	JR-2	JR-3*	JA-1	JA-2
SiO <sub>2</sub>	72.38	72.42	77.17	67.17	75.60	75.80	72.76	64.13	56.95
TiO <sub>2</sub>	0.26	0.25	0.04	0.48	0.10	0.09	0.21	0.87	0.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.22	14.27	12.45	15.53	12.92	12.85	12.15	14.99	15.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.20	2.06	0.94	3.74	0.96	0.86	4.77	6.96	6.21
MnO	0.063	0.06	0.015	0.072	0.10	0.11	0.085	0.15	0.11
MgO	0.74	0.69	0.04	1.79	0.09	0.05	0.05	1.61	7.78
CaO	2.18	2.14	0.80	3.76	0.63	0.45	0.09	5.69	6.57
Na <sub>2</sub> O	3.39	3.42	3.56	4.03	4.11	4.04	4.70	3.86	3.12
K <sub>2</sub> O	3.97	4.02	4.73	2.63	4.42	4.46	4.35	0.78	1.82
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.08	0.00	0.12	0.02	0.01	0.01	0.16	0.15
H <sub>2</sub> O(+)	0.48	0.59	0.25	0.67	1.05	1.28	0.83	0.80	1.07
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	JB-1	JB-1a	JB-2	JB-3**	JGb-1*	JGb-2	JH-1*	JF-1	JF-2*
SiO <sub>2</sub>	52.34	52.32	52.67	50.76	43.18	46.52	48.22	66.94	65.47
TiO <sub>2</sub>	1.34	1.30	1.18	1.44	1.61	0.58	0.67	0.005	0.004
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.58	14.55	14.52	16.79	17.55	23.24	5.53	18.07	18.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.98	9.12	14.20	11.81	15.07	6.82	10.28	0.08	0.06
MnO	0.16	0.15	0.20	0.16	0.17	0.127	0.185	0.001	0.001
MgO	7.76	7.77	4.61	5.17	7.78	6.22	17.03	0.006	0.003
CaO	9.32	9.26	9.79	9.80	11.91	14.15	14.94	1.05	0.09
Na <sub>2</sub> O	2.80	2.75	2.01	2.80	1.22	0.92	0.72	3.56	2.47
K <sub>2</sub> O	1.43	1.42	0.42	0.78	0.24	0.06	0.52	10.11	13.17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26	0.26	0.10	0.29	0.05	0.01	0.11	0.009	0.002
H <sub>2</sub> O(+)	1.02	1.10	0.31	0.20	1.22	1.36	1.81	0.17	0.22
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

\*標準化試料, #チェック試料.

## 4. ガラスビードの調製

岩石粉末試料中の鉱物の偏分布や粒径の不均一性を取り除き、共存元素によってX線強度が影響を受ける、いわゆるマトリックス効果を軽減するため、岩石粉末試料を融剤とともに溶解し、ガラスビードにしてから分析する。試料と融剤との重量混合率を1:10にすることにより、特にマトリックス補正を施すことなく定量分析を行うことが可能である。ただし、今回は試験的な意味も含めて、マトリックス補正を行った結果についても検討した（後述）。

融剤は、ドイツ Merck 社製、四ホウ酸リチウム（Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>）を使用した。融剤についても、後藤・巽（1991）は、各社ごと、また同じ社の製品であっても製品ロットごとの不均質性の可能性を指摘している。今回、同じ試料を用いて、Merck 社の融剤と和光純薬工業製の融剤とをそれぞれ同じ条件で溶解させ分析値を比較してみたが、ほとんど誤差の範囲で一致していた。Merck 社の融剤は非常に微粒であるため、試料との混合が容易であり、扱いやすいというメリットがある。

試料と融剤は、110°C にセットしたオーブンで 2 時間乾燥させ、デシケーター内で放冷後秤量する。秤量は、0.1 mg まで読み取り可能な Sertrius 社製の天秤を用い、試料 0.4 g を精秤し、さらにその 10 倍の融剤（たとえば、0.4001 g の試料に対しては、4.0010 g の融剤）を計り取る。その後、両者を薬包紙上で、ステンレス製のスパークテルを用いて試料や融剤が飛び散らないよう注意深く混合する。混合が不均質で試料の固まりなどが残っていると、ガラスビードの中に融け残りができやすくなる。メノウ乳鉢を用いれば均質な混合が期待されるが、これまでのところ、薬包紙上の混合で大きな支障はない。

表2 ガラスビード作成条件  
Table 2. Glass bead fusing conditions.

試料と融剤の混合比			
試料	0.4 g (±0.0001 g)		
融剤 (Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	4.0 g (±0.0010 g)		
溶融条件			
溶融温度	1200°C		
溶融時間	7 分間	溶融	2 分間
		揺動 (温度保持)	5 分間
強制冷却時間	3 分間		

混合した試料と融剤は、取りこぼしがないように白金ルツボに移し、高周波ビードサンプラーにセットする。ガラスビードの作成条件を表 2 に示す。揺動の速度は 2 段階切り替えが可能であるが、 $\text{SiO}_2$  がおおむね 70% 以上の試料では、揺動速度を遅くすると融け残りが少ないようである。また、三日月型のビードになりやすい試料については、揺動と静止との間隔を長めに（大体 6 秒位）設定すると失敗がない。溶融後、もし融け残りや大きな気泡が認められたならば、試料調製をやり直す。なお、標準試料のうち JF-1 と JF-2 については、表 2 に示した溶融条件ではルツボからはがれにくく、ビードをつくる際に剝離剤としてヨウ化リチウム ( $\text{LiI}$ ) を少量投入した。JF-1、JF-2 はともにアルカリ長石の組成であるため、未知試料で長石の多いものは、同様の処置が必要かもしれない。

作成したガラスビードは、分析する面の反対側にマジックで試料番号と作成日を記入し、ファスナー付のポリ袋に入れてからデシケーター内で保存する。ガラスビードの縁は非常に鋭利であるので、けがと混染を防ぐために、素手では扱わず、テフロンピンセットを使用する。

## 5. 測定条件

### 5.1. 検量線法

各元素の測定条件は、以下の手順で決定し、標準試料とともに MAJOR-1 というコードネームで装置に登録した。MAJOR-1 の内容を表 3 に示す。以下にその内容を概説する。なお、試料室の雰囲気はすべて真空であり、試料ホルダーは測定中試料室内でスピンするようになっている。

表3 MAJOR-1およびGFP-1における各元素の分析条件  
Table 3. Measuring conditions for each element in MAJOR-1 and GFP-1.

										2θ		
Target	kV	mA	Filter	Slit	Crystal	Counter	P.H.A.		Peak (s)	BG1 (s)	BG2 (s)	
SiO <sub>2</sub>	Rh	50	50	—	Coarse	PET	F-PC	100-300	109.00(40)	106.55(20)	111.05(20)	
TiO <sub>2</sub>	Cr	50	40	—	Coarse	LiF1	SC	100-300	86.10(40)	84.60(20)	87.66(20)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh	50	50	—	Coarse	PET	F-PC	100-300	144.65(40)	140.95(20)	147.35(20)	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh	50	50	—	Coarse	LiF1	SC	100-350	57.50(40)	56.02(20)	59.02(20)	
MnO	Rh	50	50	Ti	Coarse	LiF1	SC	100-300	62.96(40)	61.94(20)	63.78(20)	
MgO	Rh	50	50	—	Coarse	TAP	F-PC	100-300	45.20(40)	43.00(20)	47.60(20)	
CaO	Cr	50	40	—	Coarse	LiF3	F-PC	100-300	113.10(40)	110.90(20)	115.15(20)	
Na <sub>2</sub> O	Rh	50	50	—	Coarse	TAP	F-PC	100-300	55.10(40)	53.35(20)	56.70(20)	
K <sub>2</sub> O	Cr	50	40	—	Coarse	LiF3	F-PC	100-300	136.65(40)	133.55(20)	139.25(20)	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Rh	50	50	—	Coarse	Ge	F-PC	150-300	141.05(40)	139.10(20)	143.35(20)	

(1) 極地研に納入された装置の X 線管は、エンドウインドウ型 Rh/Cr のデュアル・ターゲットであるので、測定元素 Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P のうち、Ti, Ca, K については Cr ターゲットで、残りの元素は Rh ターゲットで測定した。測定中のターゲットの切り替えは、プリセットにより自動的に行われる。

(2) 測定電圧は 50 kV に設定し、電流は Rh ターゲットの場合は 50 mA, Cr ターゲットの場合は 40 mA とした。これは、最大定格出力がそれぞれ 3 kW, 2.4 kW であるためである。

(3) 標準試料の中で、最も高濃度の元素を持つものを用いて、その元素の K $\alpha$  線のピークならびにバックグラウンドの 2 $\theta$  角度を決定した。ただし、Mn については、MnK $\alpha$  と CrK $\beta$  のピークが重なることから、Ti フィルターを使用し、CrK $\beta$  の妨害を除去した。

(4) 分光結晶とカウンターは、X 線強度が最も強くなるような組み合わせを選んだ。

(5) 波高分析器の上限値 (UL) と下限値 (LL)、ピークとバックグラウンドの 2 $\theta$  角度位置は、それぞれの元素のスペクトルを測定し、マニュアル操作で決定した。測定時間は、ピークについては 40 秒、バックグラウンドについてはピークの両側それぞれ 20 秒、計 80 秒とした。

(6) 測定されたピーク強度とバックグラウンド強度から X 線強度をもとめ、検量線を引いた。検量線は、組成範囲の狭い Mn, P については 1 次式回帰とし、それ以外の元素については 2 次式回帰とした。

(7) 測定する X 線は、共存する元素の吸収・励起効果によってその強度が変化し、必ずしも元素の含有量に比例しないことがある。この影響をマトリックス効果とよぶ。影響が甚だしい場合には、当然のことながら補正が必要になる。今回は、全標準試料の平均組成に対する理論マトリックス補正係数を求め (表 4)、JIS モデル (分析元素とマトリックス元素を除くすべての元素で補正) にしたがって補正を行った。ただし、含有量が低かったり、補正係数が小さかったとしてほとんど影響がないとみなせる元素については、補正に加えなかった。マトリックス補正は、一般に次の式で表わされる。

$$W_i = X_i (1 + \sum d_j W_j),$$

( $W_i$ : 補正定量値,  $X_i$ : 未補正定量値,  $d_j$ : マトリックス補正係数,  $W_j$ :  $j$  元素の含有量)。従って、 $d_j W_j$  の大きい元素が補正に影響する。

表4 理論マトリックス補正定数 (JIS モデル)  
Table 4. Theoretical matrix correction constants (JIS model).

Matrix	Analytical elements									
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
TiO <sub>2</sub>	-0.00440	—	0.00446	0.02325	0.02239	0.00514	-0.00345	0.00560	-0.00406	-0.00477
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	-0.00114	—	-0.00125	-0.00122	-0.00088	-0.00105	-0.00089	-0.00099	-0.00064
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.00144	-0.00234	0.01195	—	0.00137	0.01261	-0.00227	0.01286	-0.00221	-0.00187
MnO	-0.00198	-0.00296	0.01052	0.00623	—	0.01116	-0.00291	0.01139	-0.00285	-0.00244
MgO	-0.00092	-0.00176	0.01457	-0.00196	-0.00190	—	-0.00165	-0.00204	-0.00158	-0.00123
CaO	-0.00511	0.02136	0.00280	0.02362	0.02296	0.00341	—	0.00388	-0.00410	-0.00543
Na <sub>2</sub> O	-0.00157	-0.00270	0.01218	-0.00296	-0.00289	0.01313	-0.00254	—	-0.00244	-0.00192
K <sub>2</sub> O	-0.00570	0.02050	0.00141	0.02330	0.02252	0.00193	0.01888	0.00231	—	-0.00596
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.00565	0.00073	0.00078	0.00090	0.00086	0.00082	0.00063	0.00087	0.00057	—
Base(wt%)	61.82	0.62	14.90	5.84	0.11	3.84	5.70	2.97	3.30	0.10

## 5.2. ファンダメンタル・パラメーター法 (FP 法)

FP 法用に、JR-3, JGb-1, JB-2, JH-1 の 4 点の標準試料を準備した。FP 法は、理論 X 線強度と実測 X 線強度が良く一致するという蛍光 X 線の特徴を利用したものである。検量線法と異なり、これらの標準試料はそれぞれの装置の実測 X 線強度の較正のために使用される。FP 法の標準試料は、GFP-1 というコードネームで装置に登録してある。各元素の分析条件は、検量線法の場合と全く同様である (表 3)。

## 6. 分析準備

RIX3000 本体には、メインスイッチ以外に「つまみ」などはなく、運転操作はすべて制御演算用のパーソナルコンピューター (IBM PS/V) で行う。また、測定データは、レーザープリンター、プロッターに出力される。以下に、未知試料分析までの準備手順について記述する。

(1) 波高分析器調整：シンチレーションカウンター (SC), プロポーショナル・フローカウンター (F-PC) について波高スペクトルを測定し、エネルギー分解能をそのつどモニターする (SC60%以下, F-PC40%以下であること)。とくに F-PC については、PR ガス (Ar90%+CH<sub>4</sub>10%混合ガス) に含まれる不純物が芯線に付着することによりエネルギー分解能が徐々に低下するので、40%より高くなったら芯線クリーニングを行う。RIX3000には芯線クリーニング機構が内蔵されており、操作はワンタッチで行える。これにより、エネルギー分解能は30%前後まで回復する。

(2) 標準化試料測定：検量線を引くための標準試料を測定したときの X 線強度と、未知試料を測定するときの X 線強度は必ずしも同じではない。長期的に検量線を使用するために、定期的に検量線の標準化が必要である。そこで、標準試料を測定した際に (X 線を OFF にしない条件でという意味)、標準化試料をいくつか測定しておき、未知試料測定の際にそれらを用いて X 線強度の補正を行う。そのために、標準試料のうち、各元素の最も濃度が高いもの 6 点 (JGb-1, JB-3, JR-3, JG-2, JH-1, JF-2) を標準化試料として選んだ。X 線強度の補正には、検量線の高強度側標準試料 1 点を用いた  $\alpha$  法と、検量線の両端の標準試料それぞれ 1 点を用いた  $\alpha\beta$  法があるが、F-PC を用いて測定する SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> については  $\alpha\beta$  法を、その他の元素については  $\alpha$  法を適用した。

(3) チェック試料測定：分析の条件がそろった段階で、組成が既知であるチェック試料を測定し、分析が正しく行われているかチェックする。チェック試料は、組成が既知であれば何でも良いが、すべての元素を含むことと測定の手順を考慮して JB-3 を選択した。RIX3000 の試料ターレットは 6 個であるので、これにより標準化試料、チェック試料の測定を一連の作業で完了することができる。

以上、装置の立ち上げから未知試料分析までの手順にかかる所要時間は、約 120 分である。

(4) 未知試料分析：未知試料 1 個の分析にかかる時間は、検量線法で約 15 分、FP 法で約 12 分である。装置の試料ターレットは 6 個であるが、分析の終了した試料を入れ替えることにより、連続的に分析することができる。

## 7. 分析結果

地質調査所内部標準試料 4 点 (IB-001, IA-005, TG-007, GG-064) を用いて、検量線法、

表 5 地質調査所内部標準試料による分析比較

Table 5. Comparison of analyses using internal-use standard samples of the Geological Survey of Japan.

Sp. No.	IB-001						IA-005					
Method*	ST	HK	TY	CC	EC	FP	ST	HK	TY	CC	EC	FP
SiO <sub>2</sub>	44.43	44.84	44.05	44.36	43.81	43.78	56.91	56.95	56.49	56.98	57.05	57.82
TiO <sub>2</sub>	1.46	1.35	1.43	1.43	1.47	1.44	1.00	0.96	0.87	0.98	0.95	0.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.12	15.25	15.62	14.90	15.10	15.67	17.85	17.73	17.91	17.74	17.64	17.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.64	11.13	11.74	11.55	11.79	11.53	8.65	8.58	8.90	8.68	8.34	8.08
MnO	0.21	0.20	0.19	0.19	0.20	0.20	0.15	0.15	0.13	0.14	0.14	0.13
MgO	10.72	10.79	10.40	10.89	11.12	10.87	3.34	3.25	3.47	3.33	3.34	3.22
CaO	12.62	12.14	12.74	12.81	12.52	12.56	7.36	7.59	7.46	7.44	7.51	7.63
Na <sub>2</sub> O	2.76	3.16	2.77	2.80	2.98	2.86	3.56	3.62	3.60	3.54	3.85	3.75
K <sub>2</sub> O	0.52	0.57	0.58	0.54	0.52	0.50	0.96	0.95	0.95	0.94	0.94	0.94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.51	0.57	0.49	0.53	0.50	0.59	0.22	0.22	0.22	0.23	0.24	0.28

Sp. No.	TG-007						GG-064				
Method*	ST	HK	TY	CC	EC	FP	TY	HK	CC	EC	FP
SiO <sub>2</sub>	72.14	71.85	72.02	72.07	72.35	72.46	75.44	74.94	75.24	75.54	75.50
TiO <sub>2</sub>	0.30	0.31	0.30	0.32	0.30	0.30	0.14	0.12	0.12	0.11	0.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.70	14.75	14.70	14.70	14.53	14.36	13.32	13.96	13.60	13.54	13.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.70	2.84	2.71	2.75	2.61	2.40	1.52	1.49	1.45	1.43	1.49
MnO	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05
MgO	0.49	0.49	0.49	0.50	0.48	0.49	0.42	0.31	0.35	0.34	0.32
CaO	2.47	2.47	2.36	2.44	2.51	2.64	0.83	0.86	0.87	0.85	0.93
Na <sub>2</sub> O	3.43	3.55	3.61	3.48	3.49	3.52	3.71	3.67	3.71	3.49	3.71
K <sub>2</sub> O	3.62	3.58	3.68	3.57	3.57	3.66	4.52	4.53	4.54	4.59	4.69
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.10	0.08	0.11	0.11	0.13	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05

\*ST: S. TERASHIMA, HK: H. KANAYA, TY: T. YAMADA, CC: Calibration Curve method (検量線法), EC: Empirical Correction method (マトリックス補正法), FP: Fundamental Parameter method (ファンダメンタル・パラメーター法)

FP 法それぞれの分析精度を比較検討した。その結果を表 5 に示す。なお、分析値は、すべて無水、合計 100% に規格化されている。

全体的に、検量線法ではすでに行われた分析に対しておおむね良好な結果が得られている。これら内部標準試料の分析値は、すべて検量線の組成範囲内に納まっており、その意味では当然の結果ともいえる。また、マトリックス補正を行った場合 (EC) と行わなかった場合 (CC) とでは、有意の差は認められなかった。FP 法ではやや分析値のばらつきが見られるものの、常用の許容範囲とみなしても差しつかえないと判断される。実際の分析にあたっては、あらかじめ定性分析およびオーダー分析 (これらの分析ソフトは装置に組み込まれている) によって未知試料のおおよその分析値を把握した後、それが検量線の範囲内であれば検量線法を、検量線の範囲からはずれるようであれば FP 法を適用することにより、通常分析には対処できると思われる。なお、特異な組成の岩石 (超塩基性岩、炭酸塩岩、非常に石



英の多い岩石など)については, それらの組成に近い分析値を有する標準試料を用いた検量線法や FP 法が必要になってくるが, これについては別途検討したい.

### 謝 辞

通産省工業技術院地質調査所の今井登博士には, 地球化学的標準試料の入手にあたり便宜をはかっていただいた. 同調査所の金谷弘博士には, 内部標準試料を分けていただくと共にその分析値の使用を許可していただいた. また, 粗稿を読んでいただいた, 高知大学の石塚英男博士には, 蛍光 X 線分析全般にわたってご教示いただくとともに, 本報文に対し建設的なご批判をいただいた. 国立極地研究所の瀬野公美子氏には, 試料の調製・準備にあたりお手伝いいただいた. 以上の方々にお礼申し上げる. なお, 本研究にあたって, 文部省科学研究費補助金(課題番号: 06640591, 研究代表者: 白石和行)の一部を使用した.

### 文 献

- ANDO, A., KAMIOKA, H., TERASHIMA, S. and ITOH, S. (1989): 1988 values for GSJ rock reference samples, "Igneous rock series". *Geochem. J.*, **23**, 143–148.
- 後藤 篤・巽 好幸 (1991): 蛍光 X 線分析装置による岩石試料の定量分析(I). *理学電機ジャーナル*, **22** (1), 28–44.
- TERASHIMA, S., ITOH, S., UJIE, M., KAMIOKA, H., TANAKA, T. and HATTORI, H. (1993): Three new GSJ rock reference samples: rhyolite JR-3, gabbro JGb-2 and hornblendite JH-1. *Geostand. Newslett.*, **17** (1), 1–4.

(1994 年 12 月 8 日受付; 1995 年 1 月 20 日改訂稿受理)